

明 細 書

波長板

技術分野

- [0001] 本発明は、レーザー光学系に用いられる波長板に関する。さらに詳しくは、透過光に位相差を与える機能を有する透明樹脂フィルム(以下、「位相差フィルム」という。)を少なくとも2枚以上用いた波長板に関する。

背景技術

- [0002] 光ディスク装置は、非接触、単位体積あたりの情報量の多さ、高速アクセス性、低コストなどの理由から、近年、その利用が大きく伸長している光学情報記録・再生装置であり、これらの特徴を生かし、各種の記録媒体が開発されている。例えば、あらかじめ記録された情報を音や画像あるいはコンピュータ用プログラムなどとして再生するコンパクトディスク(CD)、レーザーディスク(登録商標)(LD)、CD-ROM、DVD-ROMなど、レーザーによって情報を1回だけ書き込み、係る情報を再生できるCD-RやDVD-R、情報の記録・再生が繰り返しできる光磁気ディスク(MO)やDVD-RAM、DVD-RWなどが開発されている。
- [0003] このような光学情報記録・再生装置での情報の記録および／または再生を行うための光学系装置としては様々なものが知られているが、その1つとして書き換え型光磁気ディスク装置が広く知られている。書き換え型光磁気ディスク装置では、レーザー光源からの照射光が、偏光子、偏光ビームスプリッター(PBS)を通り光磁気ディスクに照射され、光磁気ディスクで反射された戻り光が、再びPBSを通り、光検出器にいたる光路の途中位置に $1/2\lambda$ 波長板(以下「 $1/2$ 波長板」ともいう。)が配置された光ピックアップ装置を有するものや $1/4\lambda$ 波長板(以下「 $1/4$ 波長板」ともいう)が配置された光ピックアップ装置を有するものなどが知られている。
- [0004] ここで、 $1/2$ 波長板とは、特定波長の直交する2つの偏光成分の間に $\lambda/2$ の光路差(したがって、 π の位相差)を与えるものであり、 $1/4$ 波長板とは、特定波長の直交する2つの偏光成分の間に $\lambda/4$ の光路差(したがって、 $\pi/2$ の位相差)を与えるものである。

また、液晶プロジェクターに用いられる波長板は、例えば、偏光変換素子として機能し、当該偏光変換素子に入射される自然光を、偏光面が互いに直交するP偏光光およびS偏光光に分離し、分離されたP偏光光およびS偏光光のいずれか一方の偏光面を実質的に90度回転させることにより、当該偏光光における偏光面の角度を他方の偏光光における偏光面と一致させる機能を有するものである。このような偏光変換素子によれば、得られる偏光光の大部分が実質的に単一の偏光面を有するものとなるので、液晶プロジェクターにおいて高い光の利用効率を得られる。このような偏光変換素子において、入射される偏光光における偏光面を実質的に90度回転させる手段としては、1/2波長板が用いられている。また、液晶プロジェクターでは、ダイクロイックミラーで光の三原色(R, G, B)に分光された後に、対応する液晶パネルにそれぞれ透過させ、クロスプリズムにより合成されて投射レンズから出光するが、液晶パネルとクロスプリズムの間に輝度向上を目的に1/4波長板が用いられる場合がある。その際、分光された光の波長はある程度幅を持っていることから、特定の短波長だけではなく広い帯域で1/4波長とする波長板が求められる場合がある。

- [0005] これらの用途に用いられる波長板としては、複屈折性を備える雲母、石英、水晶、方解石、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 などの単結晶から形成される波長板、ガラス基板などの下地基板に対して斜め方向から無機材料を蒸着することにより得られる下地基板の表面に複屈折膜を有する波長板、複屈折性を有するLB(Langmuir-Blodget)膜を有する波長板など無機系のものが従来使用されている。
- [0006] また、ポリカーボネート(PC)、トリアセチルアセテート(TAC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP)、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アクリル樹脂などの透明樹脂フィルムを延伸し配向させることにより、複屈折性(透過光に位相差を与える機能)を付与した有機物薄膜である位相差フィルムを、平坦性、定形性維持のためガラス基板に接着したり、2枚のガラス基板で挟持したりした波長板も使用されている。さらに、高分子液晶膜を、平坦性、定形性維持および分子配向のためにガラス基板上に形成したり、2枚のガラス基板で挟持したりして複屈折性を付与した波長板も使用されている。

[0007] また、最近、高密度の情報記録媒体としてDVDが急速に普及しつつあるが、一方、既に市場にはCD、CD-ROM、CD-Rといった再生専用や書き込み型の光ディスクが広く普及していることから、光ディスク装置には、これら方式の異なる多種の光ディスクへの記録または再生を兼用できることが強く要求されており、また、応用分野の拡大に伴い小型化、低価格化も求められている。そして、これらの要求に対応するために、複数の読み書き用のレーザーに対応するための広帯域波長板(位相差板)の使用が提案されている(特許文献1〜3)。これらのうち、例えば、特許文献3(特開2002-14228号公報)では、互いに偏波面が平行である2種の入射直線偏光が、波長板通過後は、2種の出射直線偏光の偏波面が直交化されるという波長板が提案されている。このような波長板では、所望の光学特性を得るために、位相差フィルムが2枚以上使用されているため、ガラス基板に接着固定されるだけでなく、通常、位相差フィルム同士も接着固定されていた。ところが、フィルム同士を接着する構成の波長板では、面内収差が長期の連続使用によって変化してしまい、初期に得られていた良好な特性が保持できないという問題があった。また、位相差フィルムの物性が波長板の特性として反映されるため、使用環境によっては、長期の連続使用により波長板の位相差値(レターデーション)が徐々に変化したり、または、フィルムの厚みむらによって面内収差が大きくなってしまったりして、結果として初期に得られていた良好な特性が保持できない場合が生じる問題が指摘されていた。

[0008] 上記問題を抑制する方法としては、位相差フィルム同士の接着を行わず、各々のフィルムを独立にレーザー光学系に組み込むことも考えられるが、その場合には、各位相差フィルムの光軸を精密に調整した上で組み込むことが必須となり機器の製造に手間が掛かるばかりでなく、使用時の振動などにより各位相差フィルムの光軸の相互関係にズレが生じて特性が低下するなどの問題が生じる。

特許文献1:特開2001-101700号公報

特許文献2:特開2001-208913号公報

特許文献3:特開2002-14228号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、初期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れた、光学情報記録・再生装置用、液晶プロジェクター用の波長板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、2枚以上の位相差フィルムからなる波長板であって、レーザー光の透過部分において位相差フィルム同士が接着されておらず、さらにレーザー光の透過部分を除く部分の少なくとも一部において位相差フィルム同士が接着された波長板(以下「第1の波長板」ともいう。)が、初期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れた光学情報記録・再生装置用、液晶プロジェクター用の波長板として好適であることを見出した。

[0011] また、レーザー光の透過部分において位相差フィルム同士が接着されている波長板であっても、少なくとも2枚の位相差フィルムが積層され、当該積層された位相差フィルムの少なくとも片面にガラス基板が積層されている波長板であって、位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラス基板とが、下記接着剤(A)、(B)から選択され、かつそれぞれ異なる接着剤で積層固定されてなる波長板(以下「第2の波長板」ともいう。)が、初期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れた光学情報記録・再生装置用、液晶プロジェクター用の波長板として好適であることを見出して本発明の完成に至った。

接着剤(A): ガラス転移温度が0℃以下であり、かつ23℃におけるヤング率が10MPa以下である接着剤

接着剤(B): ガラス転移温度が40℃以上であり、かつ23℃におけるヤング率が30MPa以上である接着剤

(ただし、接着剤(A)と接着剤(B)とのガラス転移温度の差は60℃以上であり、かつ3℃における接着剤(A)と接着剤(B)とのヤング率の差は40MPa以上。)

さらに、本発明者らは、耐熱性に優れ、低吸湿性であり、位相差の安定性に優れかつ位相差の波長依存性が小さい環状オレフィン系樹脂を原料としたフィルム(以下、「環状オレフィン系樹脂フィルム」ともいう。)を延伸配向させた位相差フィルムが、特

に初期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく、長期信頼性に優れた光学情報記録・再生装置用、液晶プロジェクター用の波長板用途に最適であることを見出した。

発明の効果

[0012] 本発明の第1の波長板は、2枚以上の位相差フィルムのレーザー光の透過部分が接着されておらず隙間を有し、また、必要に応じてレーザー光の透過部分に支持体を存在させないようにして固定されており、このような波長板は長期にわたり波面収差の変化が極めて小さく高性能を維持できる。本発明の第1の波長板を使用すると、長期にわたり高性能を維持した光学情報記録・再生装置、液晶プロジェクター装置を製造することができる。

[0013] 本発明の第2の波長板は、少なくとも2枚の位相差フィルムが積層され、当該積層された位相差フィルムの少なくとも片面にガラス基板が積層されている波長板であって、位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラス基板とが、接着剤(A)、(B)から選択され、かつそれぞれ異なる接着剤で積層固定されており、このような波長板は安価で、しかも長期にわたり波面収差の変化が極めて小さく高性能を維持できる。本発明の第2の波長板を使用すると、安価で長期にわたり高性能を維持した光学情報記録・再生装置、液晶プロジェクター装置を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1で作製された波長板の構成図で、(a)は上からの観察図、(b)は横からの観察図である。

[図2]実施例2で作製された波長板の構成図で、(a)は上からの観察図、(b)は横からの観察図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下本発明をより具体的に説明する。

本発明の第1および第2の波長板に用いられる位相差フィルムとしては、ポリカーボネート(PC)、トリアセチルアセテート(TAC)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP)、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アクリル樹脂、環状オレフィン系樹脂

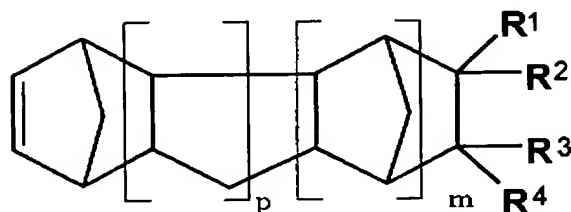
などの透明樹脂フィルムを延伸し配向させたものが挙げられる。なかでも、環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸し、配向させたものが好ましく用いられる。

[0016] 本発明で位相差フィルム用途に好ましく用いられる環状オレフィン系樹脂としては、次のような(共)重合体が挙げられる。

- (1) 下記一般式(I)で表される環状オレフィン(以下、「特定単量体」という。)の開環重合体。
- (2) 特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体。
- (3) 上記(1)または(2)の開環(共)重合体の水素添加(共)重合体。
- (4) 上記(1)または(2)の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体。
- (5) 特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体。
- (6) 特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体およびその水素添加(共)重合体。
- (7) 特定単量体とアクリレートとの交互共重合体。

[0017] [化1]

一般式 (I)



[0018] 一般式(I)

[式中、 R^1 — R^4 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜30の炭化水素基、またはその他の1価の有機基であり、それぞれ同一または異なってもよい。 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 は、一体化して2価の炭化水素基を形成しても良く、 R^1 または R^2 と R^3 または R^4 とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。 m は0または正の整数で

あり、pは0または正の整数である。]

<特定単量体>

上記特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-8-デセン、

トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン、

テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、

5-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-シアノビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

5-エチリデンビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

5-フェニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

8-フェニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

5-フルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5-フルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5-ペンタフルオロエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5-ジフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,6-ジフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5,6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5,6-トリス(フルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5,6,6-テトラフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5,6,6-テトラキス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5-ジフルオロ-6,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,6-ジフルオロ-5,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5,6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル-6-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5-クロロ-5,6,6-トリフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,6-ジクロロ-5,6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5,6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
5,5,6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、
8-フルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-フルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-ジフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,9-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8,9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8,9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8,9,9-テトラフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8,9,9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8-ジフルオロ-9,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,9-ジフルオロ-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8,9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8,9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,8,9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロiso-プロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-クロロ-8,9,9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8,9-ジクロロ-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、
8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、

ン、

8-メチル-8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

などを挙げることができる。

[0019] これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

特定単量体のうち好ましいのは、上記一般式(I)中、R¹およびR³が水素原子または炭素数1-10、さらに好ましくは1-4、特に好ましくは1-2の炭化水素基であり、R²およびR⁴が水素原子または一価の有機基であって、R²およびR⁴の少なくとも一つは水素原子および炭化水素基以外の極性を有する極性基を示し、mは0-3の整数、pは0-3の整数であり、より好ましくはm+p=0-4、さらに好ましくは0-2、特に好ましくはm=1、p=0であるものである。m=1、p=0である特定単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くかつ機械的強度も優れたものとなる点で好ましい。

[0020] 上記特定単量体の極性基としては、カルボキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基などが挙げられ、これら極性基はメチレン基などの連結基を介して結合していてもよい。また、カルボニル基、エーテル基、シリルエーテル基、チオエーテル基、イミノ基など極性を有する2価の有機基が連結基となって結合している炭化水素基なども極性基として挙げられる。これらの中では、カルボキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基が好ましく、特にアルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基が好ましい。

[0021] さらに、R²およびR⁴の少なくとも一つが式-(CH₂)_n-COORで表される極性基である単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂が高いガラス転移温度と低い吸湿性、各種材料との優れた密着性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定の極性基にかかる式において、Rは炭素原子数1-12、さらに好ましくは1-4、特に好ましくは1-2の炭化水素基、好ましくはアルキル基である。また、nは、通常、0-5であるが、nの値が小さいものほど、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体はその合成が容易である点で好ましい。

[0022] また、上記一般式(I)において R^1 または R^3 がアルキル基であることが好ましく、炭素数1〜4のアルキル基、さらに好ましくは1〜2のアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特に、このアルキル基が上記の式 $-(CH_2)_nCOOR$ で表される特定の極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが、得られる環状オレフィン系樹脂の吸湿性を低くできる点で好ましい。

[0023] <共重合性単量体>

共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。シクロオレフィンの炭素数としては、4〜20が好ましく、さらに好ましいのは5〜12である。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。特定単量体／共重合性単量体の好ましい使用範囲は、重量比で100／0〜50／50であり、さらに好ましくは100／0〜60／40である。

[0024] <開環重合触媒>

本発明において、(1)特定単量体の開環重合体、および(2)特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体を得るための開環重合反応は、メタセシス触媒の存在下に行われる。

このメタセシス触媒は、(a)W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b)デミングの周期律表IA族元素(例えばLi、Na、Kなど)、IIA族元素(例えば、Mg、Caなど)、IIB族元素(例えば、Zn、Cd、Hgなど)、IIIA族元素(例えば、B、Alなど)、IVA族元素(例えば、Si、Sn、Pbなど)、あるいはIVB族元素(例えば、Ti、Zrなど)の化合物であって、少なくとも1つの該元素-炭素結合あるいは該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。また、この場合に触媒の活性を高めるために、後述の(c)添加剤が添加されたものであってもよい。

[0025] (a)成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_6$ 、 $ReOCl_3$ などの特開平1-132626号公報第8頁左下欄第6行〜第8頁右上欄第17行に記載の化合物を挙げることができる。

(b)成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$

、 $(C_2H_5)_2AlCl_2$ 、メチルアルモキサン、LiHなど特開平1-132626号公報第8頁右上欄第18行-第8頁右下欄第3行に記載の化合物を挙げることができる。

- [0026] 添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平1-132626号公報第8頁右下欄第16行-第9頁左上欄第17行に示される化合物を使用することができる。

メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と特定単量体とのモル比で「(a)成分:特定単量体」が、通常、1:500-1:50,000となる範囲、好ましくは1:1,000-1:10,000となる範囲とされる。

- [0027] (a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で(a):(b)が1:1-1:50、好ましくは1:2-1:30の範囲とされる。

(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で(c):(a)が0.005:1-15:1、好ましくは0.05:1-7:1の範囲とされる。

<重合反応用溶媒>

開環重合反応において用いられる溶媒(分子量調節剤溶液を構成する溶媒、特定単量体および/またはメタセシス触媒の溶媒)としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類;シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素;クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン、ハロゲン化アリール;酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類;ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、「溶媒:特定単量体(重量比)」が、通常、1:1-10:1となる量とされ、好ましくは1:1-5:1となる量とされる。

- [0028] <分子量調節剤>

得られる開環(共)重合体の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種

類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。

ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。

これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特定単量体1モルに対して0.005〜0.6モル、好ましくは0.02〜0.5モルとされる。

[0029] (2)開環共重合体を得るには、開環重合工程において、特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させてもよいが、さらに、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン化合物、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を2つ以上含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。

[0030] 以上のようにして得られる開環(共)重合体は、そのままでも用いることができるが、この(共)重合体の分子中のオレフィン性不飽和結合を水素添加して得られた(3)水素添加(共)重合体は、耐熱着色性や耐光性に優れ、位相差フィルムの耐久性を向上させることができるので好ましい。

<水素添加触媒>

水素添加反応は、通常のアレフィン性不飽和結合を水素添加する方法が適用できる。すなわち、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧〜300気圧、好ましくは3〜200気圧の水素ガスを0〜200℃、好ましくは20〜180℃で作用させることによって行われる。

[0031] 水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が挙げられる。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体

触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は、粉末でも粒状でもよい。

- [0032] これらの水素添加触媒は、開環(共)重合体:水素添加触媒(重量比)が、 $1:1 \times 10^{-6}$ 〜 $1:2$ となる割合で使用される。

水素添加(共)重合体の水素添加率は、500MHz、 ^1H -NMRで測定した値が50%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れたものとなり、本発明の波長板として使用した場合に長期にわたって安定した特性を得ることができる。

- [0033] なお、開環(共)重合体分子中に芳香族基を有する場合、係る芳香族基は耐熱着色性や耐光性を低下させることが少なく、逆に光学特性、例えば屈折率や波長分散などにおいて有利な特性を発現することもあるので、必ずしも水素添加される必要はない。

また、本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂として、(4)上記(1)または(2)の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体も使用できる。

- [0034] <フリーデルクラフト反応による環化>

上記(1)または(2)の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化する方法は特に限定されるものではないが、特開昭50-154399号公報に記載の酸性化合物を用いた公知の方法が採用できる。酸性化合物としては、具体的には、 AlCl_3 、 BF_3 、 FeCl_3 、 Al_2O_3 、 HCl 、 CH_3ClCOOH 、ゼオライト、活性白土、などのルイス酸、ブレンステッド酸が用いられる。

- [0035] 環化された開環(共)重合体は、上記(1)または(2)の開環(共)重合体と同様に水素添加できる。

さらに、本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂として、(5) 上記特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体も使用できる。

<不飽和二重結合含有化合物>

不飽和二重結合含有化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテンなど、好ましくは炭素数2〜12、さらに好ましくは炭素数2〜8のオレフィン系化合物を挙げることができる。

[0036] 特定単量体／不飽和二重結合含有化合物の好ましい使用範囲は、重量比で90／10〜40／60であり、さらに好ましくは85／15〜50／50である。

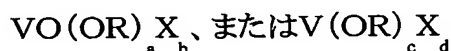
本発明において、(5) 特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体を得るには、通常の付加重合法を使用できる。

<付加重合触媒>

上記(5) 飽和共重合体を合成するための触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも一種と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。

[0037] ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを、またジルコニウム化合物としてはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

さらに、バナジウム化合物としては、一般式



[ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子であって、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq (a + b) \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq (c + d) \leq 4$ である。]

で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与付加物が用いられる。

[0038] 上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

さらに、助触媒としての有機アルミニウム化合物としては、少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合あるいはアルミニウム-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも一

種が用いられる。

- [0039] 上記において、例えばバナジウム化合物を用いる場合におけるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウム原子に対するアルミニウム原子の比 (Al/V) が2以上であり、好ましくは2〜50、特に好ましくは3〜20の範囲である。

付加重合に使用される重合反応用溶媒は、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。また、得られる(5)飽和共重合体の分子量の調節は、通常、水素を用いて行われる。

- [0040] さらに、本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂として、(6)上記特定単量体、およびビニル系環状炭化水素系単量体またはシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型共重合体およびその水素添加共重合体も使用できる。

<ビニル系環状炭化水素系単量体>

ビニル系環状炭化水素系単量体としては、例えば、4-ビニルシクロペンテン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロペンテンなどのビニルシクロペンテン系単量体、4-ビニルシクロペンタン、4-イソプロペニルシクロペンタンなどのビニルシクロペンタン系単量体などのビニル化5員環炭化水素系単量体、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルシクロヘキセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセンなどのビニルシクロヘキセン系単量体、4-ビニルシクロヘキサン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキサンなどのビニルシクロヘキサン系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-フェニルスチレン、p-メトキシスチレンなどのスチレン系単量体、d-テルペン、1-テルペン、ジテルペン、d-リモネン、1-リモネン、ジペンテンなどのテルペン系単量体、4-ビニルシクロヘプテン、4-イソプロペニルシクロヘプテンなどのビニルシクロヘプテン系単量体、4-ビニルシクロヘプタン、4-イソプロペニルシクロヘプタンなどのビニルシクロヘプタン系単量体などが挙げられる。好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

[0041] <シクロペンタジエン系単量体>

(6)付加型共重合体の単量体に使用されるシクロペンタジエン系単量体としては、例えばシクロペンタジエン、1-メチルシクロペンタジエン、2-メチルシクロペンタジエン、2-エチルシクロペンタジエン、5-メチルシクロペンタジエン、5, 5-メチルシクロペンタジエンなどが挙げられる。好ましくはシクロペンタジエンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

[0042] 上記特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型(共)重合体は、上記(5)特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体と同様の付加重合法で得ることができる。

また、上記付加型(共)重合体の水素添加(共)重合体は、上記(3)開環(共)重合体の水素添加(共)重合体と同様の水添法で得ることができる。

さらに、本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂として、(7)上記特定単量体とアクリレートとの交互共重合体も使用できる。

[0043] <アクリレート>

(7)上記特定単量体とアクリレートとの交互共重合体の製造に用いられるアクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどの炭素原子数1〜20の直鎖状、分岐状または環状アルキルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-テトラヒドロフルフリルアクリレートなどの炭素原子数2〜20の複素環基含有アクリレート、ベンジルアクリレートなどの炭素原子数6〜20の芳香族環基含有アクリレート、イソボロニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレートなどの炭素数7〜30の多環構造を有するアクリレートが挙げられる。

[0044] 本発明において、(7)上記特定単量体とアクリレートとの交互共重合体を得るためには、ルイス酸存在下、上記特定単量体とアクリレートとの合計を100モルとしたとき、通常、上記特定単量体が30〜70モル、アクリレートが70〜30モルの割合で、好ましくは上記特定単量体が40〜60モル、アクリレートが60〜40モル割合で、特に好ましくは上記特定単量体が45〜55モル、アクリレートが55〜45モルの割合でラジカル重合する。

[0045] (7) 上記特定単量体とアクリレートとの交互共重合体を得るために使用するルイス酸の量は、アクリレート100モルに対して0.001〜1モルとなる量とされる。また、公知のフリーラジカルを発生する有機過酸化物またはアゾビス系のラジカル重合開始剤を用いることができ、重合反応温度は、通常、 -20°C 〜 80°C 、好ましくは 5°C 〜 60°C である。また、重合反应用溶媒には、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。

[0046] なお、本発明でいう「交互共重合体」とは、上記特定単量体に由来する構造単位が隣接しない、すなわち、上記特定単量体に由来する構造単位の隣は必ずアクリレートに由来する構造単位である構造を有する共重合体のことを意味しており、アクリレート由来の構造単位同士が隣接して存在する構造を否定するものではない。

本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような(1)〜(2)開環(共)重合体、(3)〜(4)水素添加(共)重合体、(5)飽和共重合体、(6)付加型(共)重合体、もしくはその水素添加(共)重合体、および(7)交互共重合体より選択されるが、これに公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加してさらに安定化することができる。

[0047] 具体的には、酸化防止剤、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン;紫外線吸収剤、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。また、加工性を向上させる目的で、滑剤などの添加剤を添加することもできる。

[0048] 本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂の好ましい分子量は、固有粘度 $[\eta]_{\text{inh}}$ で0.2〜5dl/g、さらに好ましくは0.3〜3dl/g、特に好ましくは0.4〜1.5dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定したポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は8,000〜100,000、さらに好ましくは10,000〜80,000、特に好ましくは12,000〜50,000であり、重量平均分子量(M_w)は20,000〜300,000、さらに好ましくは30,000〜250,000、特に好ましくは40,000〜200,000の範囲のものが好適である。

[0049] 固有粘度 $[\eta]_{inh}$ 、数平均分子量および重量平均分子量が上記範囲にあることによって、環状オレフィン系樹脂の耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性と、本発明の波長板として使用したときの位相差の安定性とのバランスが良好となる。

本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度(T_g)としては、通常、 120°C 以上、好ましくは $120\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $130\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。 T_g が 120°C 未満の場合は、レーザー光源やその隣接部品からの熱により、得られる環状オレフィン系樹脂フィルム光学特性変化が大きくなり好ましくない。一方、 T_g が 350°C を超えると、延伸加工など、 T_g 近辺まで加熱して加工する場合に樹脂が熱劣化する可能性が高くなる。

[0050] 本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂中に含まれるゲル含有量は可能な限り少ないことが望ましく、通常、5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。ゲル含有量が多いと、波長板とした際に光学欠陥となることがある。

本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂の 23°C における飽和吸水率は、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～1重量%の範囲にある。飽和吸水率がこの範囲内であると、位相差が均一であり、得られる環状オレフィン系樹脂フィルムとガラス基板などとの密着性が優れ、使用途中で剥離などが発生せず、また、酸化防止剤などとの相溶性にも優れ、多量に添加することも可能となる。飽和吸水率が0.05重量%未満であると、ガラス基板や透明支持体などの支持体との密着性が乏しくなり、剥離を生じやすくなり、一方、2重量%を超えると、環状オレフィン系樹脂フィルムが吸水により寸法変化を起こしやすくなる。

[0051] なお、上記の飽和吸水率はASTM D570に従い、 23°C 水中で1週間浸漬して増加重量を測定することにより得られる値である。

本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂としては、その光弾性係数(C_p)が $0\sim 100(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ であり、かつ応力光学係数(C_R)が $1,500\sim 4,000(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ を満たすようなものが好適に使用される。

[0052] ここで、光弾性係数(C_p)および応力光学係数(C_R)については、種々の文献(Polymer Journal, Vol.27, No.9 p.943-950(1995), 日本レオロジー学会誌, Vol.19, No.2, p.93-97(1991), 光弾性実験法, 日刊工業新聞社, 昭和50年第7版に

記載されており公知の事実であり、前者がポリマーのガラス状態での応力による位相差の発生程度を表すのに対し、後者は流動状態での応力による位相差の発生程度を表す。

- [0053] 光弾性係数(C_p)が大きいことは、ポリマーをガラス状態下で使用した場合に外的因子または自らの凍結した歪みから発生した歪みから発生する応力などにおいて敏感に位相差を発生しやすくなってしまうことを表し、例えば、本発明のように積層したり支持体に固定したりした際の貼り合わせ時の残留歪みや、温度変化や湿度変化などにもなる材料の収縮により発生する微小な応力によって不必要な位相差を発生しやすいことを意味する。このことから、できるだけ光弾性係数(C_p)は小さい程よい。
- [0054] 一方、応力光学係数(C_R)が大きいことは、例えば、環状オレフィン系樹脂フィルムに位相差の発現性を付与する際に少ない延伸倍率で所望の位相差を得られるようになったり、大きな位相差を付与しうるフィルムを得やすくなったり、同じ位相差を所望の場合には応力光学係数(C_R)が小さいものと比べてフィルムを薄肉化できるという大きなメリットがある。
- [0055] 以上のような見地から、光弾性係数(C_p)が好ましくは $0-100(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、さらに好ましくは $0-80(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、特に好ましくは $0-50(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、より好ましくは $0-30(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ 、最も好ましくは $0-20(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ である。光弾性係数(C_p)が $100(\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1})$ を超えた場合には、位相差フィルム同士の貼り合わせ時に発生する応力、位相差フィルムを支持体に固定した時に発生する応力や使用する際の環境変化などによって発生する位相差変化などによって、最適貼り合わせ光軸角度の許容誤差範囲からのずれが発生してしまい波長板として使用したときに透過光量が低下してしまう場合があり好ましくない。
- [0056] また、本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂の水蒸気透過度は、 40°C 、90%RHの条件下で $25\mu\text{m}$ 厚のフィルムとしたときに、通常、 $1-400\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ であり、好ましくは $5-350\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ であり、さらに好ましくは $10-300\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ である。水蒸気透過度を本範囲とすることで、ガラス板や透明支持体などの支持体と位相差フィルムとの貼り合わせに使用した接着剤(A)や接着剤(B)の含有水分や波長板が使用される環境の湿度による特性変化を低減・回避することができることか

ら好ましい。

[0057] 本発明の第1および第2の波長板に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムは、上記の環状オレフィン系樹脂を溶融成形法あるいは溶液流延法(溶剤キャスト法)などによりフィルムもしくはシートとすることで得ることができる。このうち、膜厚の均一性および表面平滑性が良好になる点から溶剤キャスト法が好ましい。また、製造コスト面からは溶融成形法が好ましい。

[0058] 溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法としては特に限定されるものではなく、公知の方法を適用すればよいが、例えば、上記環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリアー上に注ぐかまたは塗布し、これを乾燥した後、キャリアーから剥離させる方法が挙げられる。

以下に、溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法の諸条件を示すが、本発明に係る諸条件に限定されるものではない。

[0059] 環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させる際には、該樹脂の濃度を、通常は0.1〜90重量%、好ましくは1〜50重量%、さらに好ましくは10〜35重量%にする。該樹脂の濃度を上記未満にすると、フィルムの厚みを確保することが困難になる、また、溶媒蒸発にともなう発泡などによりフィルムの表面平滑性が得にくくなるなどの問題が生じる。一方、上記を超えた濃度にする、と、溶液粘度が高くなりすぎて得られる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚みや表面が均一になりにくくなるために好ましくない。

[0060] また、室温での上記溶液の粘度は、通常は1〜1,000,000mPa・s、好ましくは10〜100,000mPa・s、さらに好ましくは100〜50,000mPa・s、特に好ましくは1,000〜40,000mPa・sである。

使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノールなどのセロソルブ系溶媒、ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、1,2-ジメチルシクロヘキサンなどのシクロオレフィン系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホル

ムなどのハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、1-ペンタノール、1-ブタノールなどのアルコール系溶媒を挙げることができる。

- [0061] また、上記以外でも、SP値(溶解度パラメーター)が、通常は $10\sim 30(\text{MPa}^{1/2})$ 、好ましくは $10\sim 25(\text{MPa}^{1/2})$ 、さらに好ましくは $15\sim 25(\text{MPa}^{1/2})$ 、特に好ましくは $15\sim 20(\text{MPa}^{1/2})$ の範囲の溶媒を使用すれば、表面均一性と光学特性の良好な環状オレフィン系樹脂フィルムを得ることができる。

上記溶媒は、単独であるいは複数を混合して使用することができる。その場合には、混合系としたときのSP値の範囲を上記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合系でのSP値の値は、重量比で予測することができ、例えば二種の混合ではそれぞれの重量分率を $W1$ 、 $W2$ 、SP値を $SP1$ 、 $SP2$ とすると混合系のSP値は下記式：

$$\text{SP値} = W1 \cdot SP1 + W2 \cdot SP2$$

により計算した値として求めることができる。

- [0062] 環状オレフィン系樹脂フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレン(商品名;テフロン(登録商標))ベルトなどの基材の上に塗布し、その後、溶剤を乾燥して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、デッピングなどで溶液を基材に塗布し、得られた塗膜を乾燥した後、基材よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、繰り返し塗布することで厚みや表面平滑性などを制御してもよい。

- [0063] 上記溶剤キャスト法の乾燥工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法などで実施できるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが好ましい。

- [0064] また、環状オレフィン系樹脂フィルム中の残留溶媒量は、通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。ここで、残留溶媒量が10重量%を超えると、実際に使用したときに経時

による寸法変化が大きくなり好ましくない。また、残留溶媒によりTgが低くなり、耐熱性も低下することから好ましくない。

- [0065] なお、後述する延伸工程を好適に行うためには、上記残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向時の位相差を安定して均一に発現させるために、残留溶媒量を通常は10〜0.1重量%、好ましくは5〜0.1重量%、さらに好ましくは1〜0.1重量%にすることがある。

溶媒を微量残留させることで、延伸加工が容易になる、あるいは位相差の制御が容易になる場合がある。

- [0066] 本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚さは、通常は0.1〜500 μm 、好ましくは0.1〜300 μm 、さらに好ましくは1〜250 μm である。0.1 μm 未満の厚みの場合実質的にハンドリングが困難となる。一方、500 μm を超える場合、ロール状に巻き取ることが困難になるとともに、レーザー光などの光の高透過度を目的とする本発明の波長板としては、透過率が低下するので好ましくない。

- [0067] 本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚み分布は、通常は平均値に対して $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 5\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。また、1cmあたりの厚みの変動は、通常は10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下であることが望ましい。かかる厚み制御を実施することにより、延伸配向した際の位相差ムラを防ぐことができる。

- [0068] 本発明の第1および第2の波長板に使用される環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムとしては、上記方法によって得た環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸加工したものが好適に使用される。具体的には、公知の一軸延伸法あるいは二軸延伸法により製造することができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、周遠の異なるロールを利用する縦一軸延伸法などあるいは横一軸と縦一軸を組み合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法などを用いることができる。

- [0069] 一軸延伸法の場合、延伸速度は、通常は1〜5,000%/分であり、好ましくは50〜1,000%/分であり、さらに好ましくは100〜1,000%/分であり、特に好ましくは10

0～500%/分である。

二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。これらの場合、2つの延伸軸の交わり角度は、通常は120～60度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なってもよく、通常は1～5,000%/分であり、好ましくは50～1,000%/分であり、さらに好ましくは100～1,000%/分であり、特に好ましくは100～500%/分である。

[0070] 延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明の環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度(T_g)を基準として、通常は $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 10^\circ\text{C}$ の範囲である。上記範囲内とすることで、位相差ムラの発生を抑えることが可能となり、また屈折率楕円体の制御が容易になることから好ましい。

[0071] 延伸倍率は、所望する特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は1.01～10倍、好ましくは1.1～5倍、さらに好ましくは1.1～3.5倍である。延伸倍率が10倍を超える場合、位相差の制御が困難になる場合がある。

延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度雰囲気下に少なくとも10秒以上、好ましくは30秒～60分、さらに好ましくは1分～60分静置されることが好ましい。これにより、位相差特性の経時変化が少なく安定した環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムが得られる。

[0072] また、本発明において用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムの線膨張係数は、温度 20°C から 100°C の範囲において、好ましくは $1 \times 10^{-4} (1/^\circ\text{C})$ 以下であり、さらに好ましくは $9 \times 10^{-5} (1/^\circ\text{C})$ 以下であり、特に好ましくは $8 \times 10^{-5} (1/^\circ\text{C})$ 以下であり、最も好ましくは $7 \times 10^{-5} (1/^\circ\text{C})$ 以下である。また、位相差フィルムの場合には、延伸方向とそれに垂直方向の線膨張係数差が好ましくは $5 \times 10^{-5} (1/^\circ\text{C})$ 以下であり、さらに好ましくは $3 \times 10^{-5} (1/^\circ\text{C})$ 以下であり、特に好ましくは $1 \times 10^{-5} (1/^\circ\text{C})$ 以下である。線膨張係数を上記範囲内とすることで、上記環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを本発明の波長板としたときに、使用時の温度および湿度などの影響からなる応力変化が及ぼす位相差の変化が抑えられ、本発明の波長板とし

て使用したときに長期の特性の安定が得ることができる。

[0073] 上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により分子が配向し透過光に位相差を与えるようになるが、この位相差は、延伸前のフィルムの位相差値と延伸倍率、延伸温度、延伸配向後のフィルムの厚さにより制御することができる。ここで、位相差は複屈折光の屈折率差(Δn)と厚さ(d)の積(Δnd)で定義される。

延伸前のフィルムが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほど位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望の位相差値の位相差フィルムを得ることができる。

[0074] 本発明の第1および第2の波長板では少なくとも2枚の位相差フィルムが使用されるが、波長板としての所望の光学特性を得るためには、各々の位相差フィルムの位相差値は同じであっても良く、異なっても良い。一枚当たりの位相差値は、所望する波長板の光学特性にもよるが、一般的に2,000nm以下が好ましく、より好ましくは1,500nm以下、さらに好ましくは1,000nm以下である。一枚当たりの位相差値が2,000nmよりも大きくなると、延伸倍率が大きすぎてフィルムの厚さむら、位相差値むらが大きくなるために好ましくない。位相差値が2,000nmよりも大きい位相差フィルムが必要な場合には、位相差値が2,000nm以下の複数の位相差フィルムを、各位相差フィルムの光軸を平行にして積層することで上記問題を回避可能である。

[0075] 本発明の第1および第2の波長板の光学特性は所望により決定され、特に限定されるものではないが、例えば光の波長が400〜800nmの範囲で「1/4波長板」として機能するものや、「1/2波長板」として機能するものなどが知られている。このような広帯域において特定の機能を発現する波長板を得るためには、例えば、2枚の位相差フィルムの光軸を交差して貼り合わせれば良く、交差させる光軸の角度の精度は、理論値に対して $\pm 5^\circ$ 以内が好ましく、より好ましくは $\pm 3^\circ$ 以内、さらに好ましくは $\pm 1^\circ$ 以内である。上記光軸角度の理論値からのずれが 5° よりも大きくなると所望の光学特性が得られないことがある。

[0076] 2枚の位相差フィルムを用い、広帯域で「1/4波長板」として機能するものとしては、一方の位相差フィルムが下記式(1)により定義された波長 λ (nm)の光に対して $\lambda/2$ の位相差を与え、他方の位相差フィルムが下記式(1)により定義された波長 λ (

nm)の光に対して $\lambda/4$ の位相差を与え、これら2枚の位相差フィルムの光軸が交差するように積層されたものが好適に用いられる。

$$[(\lambda_s + \lambda_L)/2] - 200 \leq \lambda \leq [(\lambda_s + \lambda_L)/2] + 200 \quad \cdots \text{式(1)}$$

λ_s :最も短波長側の単色光の波長(nm)

λ_L :最も長波長側の単色光の波長(nm)

このときの2枚の位相差フィルムのそれぞれの光軸が成す角度は、例えば、レーザー光などの光の入射する方向から1枚目のフィルムを「R1」、2枚目のフィルムを「R2」としたときに、R1の位相差を315〜345nm、好ましくは320〜340nm、さらに好ましくは325〜335nmとし、R2の位相差を150〜180nm、好ましくは155〜175nm、さらに好ましくは160〜170nmとした組み合わせにおいて、通常46〜70度、好ましくは52〜64度、さらに好ましくは56〜60度である。また、このとき、レーザー光などの入射光が直線偏光である場合には、この入射光の直線偏光の偏波面(以下「入射直線偏光偏波面」ということもある。)と、R1の光軸との成す角は、通常+70〜+82度、好ましくは+72〜+80度、さらに好ましくは+74〜+78度であり、R2の光軸との成す角は、通常+12〜+24度、好ましくは+14〜+22度、さらに好ましくは+16〜+20度である。上述した範囲とすることで、偏光変換機能が良好な広帯域「1/4波長板」とすることができる。なお、角度の符号は、光の入射する側からフィルムを見たときに、反時計回りの角度を正として、時計回りの角度を負として定義した(以下、同じ。)

[0077] また、R1の位相差を230〜260nm、好ましくは235〜255nm、さらに好ましくは240〜250nmとし、R2の位相差を110〜140nm、好ましくは115〜135nm、さらに好ましくは120〜130nmとした組み合わせにおいて、通常45〜69度、好ましくは51〜63度、さらに好ましくは55〜59度としてもよい。また、このとき、レーザー光などの入射光が直線偏光である場合には、入射直線偏光偏波面と、R1の光軸との成す角は、通常+68〜+80度、好ましくは+70〜+78度、さらに好ましくは+72〜+76度であり、R2の光軸との成す角は、通常+11〜+23度、好ましくは+13〜+21度、さらに好ましくは+15〜+19度である。上述した範囲とすることで、偏光変換機能が良好な広帯域「1/4波長板」とすることができる。

[0078] また、2枚の位相差フィルムを用い、広帯域で「 $1/4$ 波長板」として機能するものとしては、一方の位相差フィルムが上記式(1)により定義された波長 λ (nm)の光に対して λ の位相差を与え、他方の位相差フィルムが上記式(1)により定義された波長 λ (nm)の光に対して $\lambda/4$ もしくは $(3\lambda)/4$ の位相差を与え、これら2枚の位相差フィルムの光軸が交差するように積層されたものも好適に用いられる。

[0079] このときの2枚の位相差フィルムのそれぞれの光軸が成す角度は、R1の位相差を690～750nm、好ましくは700～740nm、さらに好ましくは710～730nmとし、R2の位相差が165～195nm、好ましくは170～190nm、さらに好ましくは175～185nmとした組み合わせにおいて、通常39～63度、好ましくは45～57度、さらに好ましくは49～53度である。また、このとき、レーザー光などの入射光が直線偏光である場合には、入射直線偏光偏波面と、R1の光軸との成す角は、通常 -1° ～ -13° 度、好ましくは -3° ～ -11° 度、さらに好ましくは -5° ～ -9° 度であり、R2の光軸との成す角は、通常 $+38^{\circ}$ ～ $+50^{\circ}$ 度、好ましくは $+40^{\circ}$ ～ $+48^{\circ}$ 度、さらに好ましくは $+42^{\circ}$ ～ $+46^{\circ}$ 度である。上述した範囲とすることで、偏光変換機能が良好な広帯域「 $1/4$ 波長板」とすることができる。

[0080] 2枚の位相差フィルムを用い、広帯域で「 $1/2$ 波長板」として機能するものとしては、両方の位相差フィルムが上記式(1)により定義された波長 λ (nm)の光に対して $\lambda/2$ の位相差を与え、これら2枚の位相差フィルムの光軸が交差するように積層されたものが好適に用いられる。

このときの2枚の位相差フィルムのそれぞれの光軸が成す角度は、R1およびR2の位相差を260～290nm、好ましくは265～285nm、さらに好ましくは270～280nmとした組み合わせにおいて、通常33～57度、好ましくは39～51度、さらに好ましくは43～47度である。また、このとき、レーザー光などの入射光が直線偏光である場合には、入射直線偏光偏波面とR1の光軸との成す角は、通常 $+15^{\circ}$ ～ $+27^{\circ}$ 度、好ましくは $+17^{\circ}$ ～ $+25^{\circ}$ 度、さらに好ましくは $+19^{\circ}$ ～ $+23^{\circ}$ 度であり、R2の光軸との成す角は、通常 $+59^{\circ}$ ～ $+71^{\circ}$ 度、好ましくは $+61^{\circ}$ ～ $+69^{\circ}$ 度、さらに好ましくは $+63^{\circ}$ ～ $+67^{\circ}$ 度である。上述した範囲とすることで、偏光変換機能が良好な広帯域「 $1/2$ 波長板」とすることができる。

- [0081] また、R1およびR2の位相差を235〜265nm、好ましくは240〜260nm、さらに好ましくは245〜255nmとした組み合わせにおいて、通常33〜57度、好ましくは39〜51度、さらに好ましくは43〜47度としてもよい。また、このとき、レーザー光などの入射光が直線偏光である場合には、入射直線偏光偏波面と、R1の光軸との成す角は、通常+19〜+31度、好ましくは+21〜+29度、さらに好ましくは+23〜+27度であり、R2の光軸との成す角は、通常+63〜+75度、好ましくは+65〜+73度、さらに好ましくは+67〜+71度である。上述した範囲とすることで、偏光変換機能が良好な広帯域「1/2波長板」とすることができる。
- [0082] さらに、2枚の位相差フィルムを用い、広帯域で「1/2波長板」として機能するものとしては、一方の位相差フィルムが上記式(1)により定義された波長 λ (nm)の光に対して λ の位相差を与え、他方の位相差フィルムが上記式(1)により定義された波長 λ (nm)の光に対して $\lambda/2$ の位相差を与え、これら2枚の位相差フィルムの光軸が交差するように積層されたものも好適に用いられる。
- [0083] このときの2枚の位相差フィルムのそれぞれの光軸が成す角度は、R1の位相差を690〜750nm、好ましくは700〜740nm、さらに好ましくは710〜730nmとし、R2の位相差を345〜375nm、好ましくは350〜370nm、さらに好ましくは355〜365nmとした組み合わせにおいて、通常50〜73度、好ましくは54〜67度、さらに好ましくは59〜63度である。また、このとき、レーザー光などの入射光が直線偏光である場合には、入射直線偏光偏波面とR1の光軸との成す角は、通常+67〜+79度、好ましくは+69〜+77度、さらに好ましくは+71〜+75度であり、R2の光軸との成す角は、通常−40〜−52度、好ましくは−42〜−50度、さらに好ましくは−44〜−48度である。上述した範囲とすることで、偏光変換機能が良好な広帯域「1/2波長板」とすることができる。
- [0084] 本発明の第1の波長板は、2枚以上の位相差フィルムからなる波長板であって、レーザー光の透過部分において位相差フィルム同士が接着されておらず、各々の位相差フィルムの間に通常隙間を有する。このときの隙間の厚さには特に制限は無いが、好ましくは1mm以下、さらに好ましくは0.5mm以下、特に好ましくは0.1mm以下である。このとき、係る隙間を設けるために必要に応じて光学特性を損ねない範囲

でフィルム同士が重なる面に凹凸が形成されていても良い。その際のフィルム面の面粗さ(Rmax)は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\sim 0.1\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $1\sim 0.1\mu\text{m}$ である。レーザー光の透過部分位において位相差フィルム同士の間に隙間が存在することで、各々のフィルムで発生する使用環境における温度や湿度の変化による変形や収縮を各フィルム単位にとどめ、相互に影響をおよぼしあうことを最小限にすることができ、本発明の波長板の収差特性や位相差の特性を初期から長期使用にわたって良好に発現することが可能となる。

[0085] また、レーザー光の透過部分以外は、接着剤や粘着剤などで位相差フィルム同士を接着しても良く、また単に挟み合わせただけで保持しても良いが、機器に組み込む際の振動や使用時の振動などにより各位相差フィルムの光軸の相互関係に影響がでることを抑制できる点で接着してある方が好ましい。位相差フィルム同士を接着する場合には、各位相差フィルム間の隙間に存在する空気が自由に外に出入りできるような経路を形成させても良い。係る経路を設けることにより、使用時の温度や湿度の変化などの環境変化に対しても安定であり良好な特性を長期にわたって維持することが可能となる。

[0086] なお、本発明でいう「位相差フィルム同士の接着」とは、位相差フィルム同士が直接接着されている場合のほか、スペーサーなどを介して互いに接着されている場合も含む。

本発明の第1の波長板は、製造環境や使用環境による特性の低下を防ぐ観点から、支持体で固定されていることが好ましい。係る波長板の固定は、市販の接着剤や粘着剤を用いて行ってもよいし、ピンやビスなどを用いて機械的行ってもよい。

[0087] 支持体の形状としては、所望の特性やデザインにより決定されるものであり、特に限定されるものではないが、レーザー光の透過部分に支持体が存在しない形状の場合には、材質に対する制限が特になくコスト、加工性、製造環境あるいは使用環境などに応じて適宜材質を選択できるほか、レーザー光の透過部分にも支持体がある場合と比較して、支持体自体のもつ収差の影響や支持体と位相差フィルムを固定した際に新たに生じる収差や位相差の変化の影響を抑制することが可能となるので好ましい。

[0088] なお、レーザー光の透過部分にも支持体が存在するような形状の場合には、当然のことながら光学的に透明である必要があり、ガラスや透明樹脂などに材質も限定される。また、係る場合には光学的に均一である、すなわち、複屈折性を有さない支持体であることが好ましい。支持体が複屈折性を有する場合、所望の特性を得られなかったり、得られても微妙な補正が必要となったりする問題が生じることがある。さらに、レーザー光の透過部分においては、支持体と位相差フィルムが接着されていないことが好ましい。特に、支持体を介して位相差フィルム同士が積層される構造の場合、レーザー光の透過部分において各位相差フィルムと支持体とが接着されていると、本発明の効果が得られない場合がある。

[0089] 上記レーザー光の透過部分に支持体が存在しない形状の具体例としては、例えば、「コ」の字型や丸型、あるいは一箇所が欠けた丸型の支持体が挙げられ、このような支持体の厚さは、通常、0.01〜5mm、好ましくは0.05〜3mm、さらに好ましくは0.05〜1mmである。0.01mm未満であると、剛性が不足するとともにハンドリング性に劣り、一方、5mmを超えると波長板としての大きさが大きくなり、光学系装置の小型化が難しくなる。

[0090] また、支持体は、位相差フィルムの間に存在させたり、各位相差フィルムの片面もしくは両面に、または積層した位相差フィルムの片面もしくは両面に存在させたりすることができる。位相差フィルムの間に安定した隙間を形成させる目的で、いわゆるスペーサーとして位相差フィルムの間に存在させることが好適に行われる。

本発明の第1の波長板においては、位相差フィルムの片面または両面に、反射防止膜を積層することができる。

[0091] 反射防止膜の形成方法としては、例えば、フッ素系共重合体を有機溶媒に溶解し、その溶液をバーコーターなどを用いて、キャスト法などにより上記位相差フィルムの上に塗布形成し、加熱し、硬化させる方法が挙げられる。加熱温度としては、通常は80〜165℃、好ましくは100〜150℃の温度で、加熱時間としては、通常は10分〜3時間、好ましくは30分〜2時間であるとされている。

[0092] 反射防止膜の厚みは、通常は5〜2,000nm、好ましくは10〜1,000nm、さらに好ましくは50〜200nmとされている。5nm未満であると、反射防止効果が発揮できず

、一方、2,000nmを超えると、塗膜の厚みにムラが生じやすくなり、外観などが悪化し好ましくないとされている。

また、蒸着法やスパッタ法を用いて、アルミニウム、マグネシウムあるいはケイ素などの透明無機酸化物の被覆層を設けて反射防止膜を形成することもできる。

- [0093] 係る無機系反射防止膜の場合、透明無機酸化物被覆層の厚みは、特定の光波長の $1/4$ とされている。さらに、係る透明無機酸化物被覆層を多層積層することで、より反射防止性能を向上できるとされている。

本発明の第1の波長板において、位相差フィルム同士や位相差フィルムと支持体とを接着するために使用される接着剤や粘着剤としては、天然ゴム系、合成ゴム系、酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー系、シリコン系、ポリビニルエーテル系、アクリル系、変性ポリオレフィン系、エポキシ系あるいはウレタン系など公知のものから適宜選択される。なかでも、アクリル系の接着剤が被接着物との密着性に優れており好ましく用いられる。なお、接着にあたって、位相差フィルムや支持体の表面をコロナ処理、プラズマ処理、カップリング剤処理あるいはアンカーコート処理などの下地処理を施すことがあってもよい。

- [0094] 接着剤や粘着剤を使用する場合の接着剤層あるいは粘着剤層の厚さは、好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $4\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。粘着剤層や接着剤層の厚さを本範囲とすることで、良好な収差や位相差特性が得られやすくなるとともに長期にわたって安定維持することができる。

- [0095] また、本発明の第1の波長板の面内収差(透過波面収差)は、当然のことながら小さければ小さいほど好ましく、通常、 $50(\text{m}\lambda)$ 以内、好ましくは $30(\text{m}\lambda)$ 以内、さらに好ましくは $20(\text{m}\lambda)$ 以内であり、波長板の面内収差を上記範囲内とすることで、良好なS/N比や許容されるジッター範囲となるために好ましい。ここで、 λ は透過光の波長を表し、一般には使用されるレーザー光の波長が用いられる。

- [0096] 本発明の第1の波長板中の異物数としては、可能な限り少ない方がよく、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上のものが、通常、 $5(\text{個}/\text{mm}^2)$ 以下、好ましくは $1(\text{個}/\text{mm}^2)$ 以下、さらに好ましくは $0(\text{個}/\text{mm}^2)$ 以下である。 $10\mu\text{m}$ 以上の異物が波長板中に $5(\text{個}/\text{mm}^2)$ を

超えた数だけ存在すると、ノイズ信号が多くなりS/N比が小さくなり好ましくない。ここで、波長板中の異物とは、レーザー光の透過を低下させるものやその異物の存在によりレーザー光の進行方向を大きく変えるものが含まれる。前者の例としては、塵や埃、樹脂の焼けや金属粉末、鉱物などの粉末などが挙げられ、後者の例としては、他樹脂のコンタミや屈折率が異なる透明物質などが挙げられる。

- [0097] なお、本発明の第1の波長板は、ノイズの低減などの必要に応じて所望する波長以外の光の透過を遮断もしくは低下させるために、公知の着色剤などを用いた着色が施されたものであっても良い。

本発明の第1の波長板は、2枚以上の位相差フィルム同士をレーザー光の透過部位において位相差フィルム同士を接着させないこと以外は従来公知の方法を採用して製造することができる。

- [0098] 本発明の第1の波長板は、2枚以上の位相差フィルム同士をレーザー光の透過部位において位相差フィルム同士が接着されておらず、各々の位相差フィルムの間に隙間を有しており、さらには、必要に応じてレーザー光の透過部分を除く部分を支持体で固定してあるため、本発明の波長板を使用することで長期耐久性に優れた高性能の光学情報記録・再生装置を製造することができる。

- [0099] 本発明の第2の波長板は、少なくとも2枚の位相差フィルムが積層され、当該積層された位相差フィルムの少なくとも片面にガラス基板が積層されている波長板であって、位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラス基板とが、下記接着剤(A)、(B)から選択され、かつそれぞれ異なる接着剤で積層固定されている。本発明では積層された位相差フィルムの両面にガラス基板が積層され(積層された位相差フィルムが2枚のガラス基板に挟まれている構造)、位相差フィルム同士が接着剤(A)で積層固定され、位相差フィルムとガラス基板とが接着剤(B)で固定されていることが好ましい。

- [0100] 本発明の第2の波長板において使用されるガラス基板としては、実質的に複屈折を持たないものであることが好ましい。透明支持体が複屈折を持つと、波長板としての特性に影響を与えることから好ましくない。また、ガラス基板の形状は特に限定されるものではなく、平板状であっても格子形状やプリズム形状など光学的な機能を有する

形状であってもよい。また、厚さは、通常、0.01〜5mm、好ましくは0.05〜3mm、さらに好ましくは0.05〜1mmである。0.01mm未満であると、剛性が不足するとともにハンドリング性に劣り、一方、5mmを超えると波長板としての大きさが大きくなり、光学系装置の小型化が難しくなる。

- [0101] 本発明の第2の波長板においては、ガラス基板の片面または両面に、上記第1の波長板と同様の方法で同様の厚さの反射防止膜を積層することができる。

反射防止膜の形成方法としては、例えば、フッ素系共重合体を有機溶媒に溶解し、その溶液を、バーコーターなどを用いて、キャスト法などにより上記フィルムやシート材や位相差板などの上に塗布形成し、プレスを用いて加熱し、硬化させる方法が挙げられる。加熱温度としては、通常は80〜165℃、好ましくは100〜150℃の温度で、加熱時間としては、通常は10分〜3時間、好ましくは30分〜2時間であるとされている。

- [0102] 反射防止膜の厚みは、通常は5〜2,000nm、好ましくは10〜1,000nm、さらに好ましくは50〜200nmとされている。5nm未満であると、反射防止効果が発揮できず、一方、2,000nmを超えると、塗膜の厚みにムラが生じやすくなり、外観などが悪化し好ましくないとされている。

また、蒸着法やスパッタ法を用いて、アルミニウム、マグネシウムあるいはケイ素などの透明無機酸化物の被覆層を設けて反射防止膜を形成することもできる。

- [0103] 係る無機系反射防止膜の場合、透明無機酸化物被覆層の厚みは、特定の光波長の $1/4$ とされている。さらに、係る透明無機酸化物被覆層を多層積層することで、より反射防止性能を向上できるとされている。

本発明の第2の波長板において位相差フィルム同士を積層固定するために使用される接着剤(接着剤(A))は、天然ゴム系、合成ゴム系、酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー系、シリコン系、ポリビニルエーテル系、アクリル系、変性ポリオレフィン系、エポキシ系あるいはウレタン系など公知の接着剤であって後述する特性を有するものから選択される。なかでもアクリル系の接着剤が被接着物との密着性に優れており好ましく用いられる。

- [0104] 初期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れた

波長板を得るためには、接着剤(A)のガラス転移温度、すなわち、乾燥もしくは硬化した状態での接着剤(A)の動的粘弾性測定(測定周波数1Hz)における $\tan \delta$ (損失正接)のピーク温度は0℃以下であることが必要であり、好ましくは-20℃以下、さらに好ましくは-40℃以下であることが望ましい。

[0105] 接着剤のガラス転移温度については、例えば、アクリル系接着剤の場合には、含有するアクリル系重合体もしくはアクリル系単量体を適宜選択することにより制御する。すなわち、アクリル系単量体は、その分子中の二重結合の個数に応じて単官能、二官能、多官能と分類されるが、一般に、単官能のアクリル系単量体を多く用いたものはガラス転移温度が低くなり、多官能のアクリル系単量体を多く用いたものはガラス転移温度が高くなる傾向があるため、接着剤に配合するアクリル系重合体を重合する際に用いるアクリル系単量体の種類や量を調節する、あるいは接着剤に配合するアクリル系単量体の種類や量を調節することにより、目的とするガラス転移温度の接着剤を得ることができる。

[0106] また接着剤(A)は、乾燥もしくは硬化した状態での室温(23℃)におけるヤング率(JIS Z1702、3号ダンベル、引っ張り速度10mm/分のときの値)が10MPa以下であることが必要であり、好ましくは5MPa以下、さらに好ましくは2MPa以下であることが望ましい。

なお、積層固定にあたっては、各位相差フィルムの表面にコロナ処理、プラズマ処理、カップリング剤処理あるいはアンカーコート処理などの下地処理を施すことがあってもよい。

[0107] 本発明の第2の波長板において位相差フィルムとガラス基板とを接着するために使用される接着剤(接着剤(B))は、天然ゴム系、合成ゴム系、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー系、シリコン系、ポリビニルエーテル系、アクリル系、変性ポリオレフィン系、エポキシ系あるいはウレタン系など公知の接着剤であって後述する特性を有するものから選択される。なかでもアクリル系の接着剤が被接着物との密着性に優れており好ましく用いられる。

[0108] 初期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れた波長板を得るためには、接着剤(B)のガラス転移温度、すなわち、乾燥もしくは硬化

した状態での接着剤(B)の動的粘弾性測定(測定周波数1Hz)における $\tan \delta$ (損失正接)のピーク温度(ガラス転移温度)が40℃以上であることが必要であり、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは80℃以上であることが望ましい。ここで、接着剤(B)のピーク温度が2つ以上ある場合には高温側のピーク温度を採用する。また、このときの高温側の $\tan \delta$ のピーク面積は全ての $\tan \delta$ のピーク面積に対して、好ましくは10%以上、さらに好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上であることが望ましい。

- [0109] また接着剤(B)は、乾燥もしくは硬化した状態での接着剤(B)の室温(23℃)でのヤング率(JIS Z1702、3号ダンベル、引っ張り速度10mm/分のときの値)が30MPaより大きいことが必要であり、好ましくは50MPa以上、さらに好ましくは70MPa以上であることが望ましい。

また接着剤(B)と接着剤(A)とのガラス転移温度差が60℃以上、好ましくは80℃以上、さらに好ましくは100℃以上であることが望ましい。

- [0110] さらに23℃における接着剤(B)と接着剤(A)とのヤング率の差が40MPa以上、好ましくは50MPa以上、さらに好ましくは60MPa以上であることが望ましい。

なお、接着固定にあたっては、位相差フィルムやガラス基板の表面にコロナ処理、プラズマ処理、カップリング剤処理あるいはアンカーコート処理などの下地処理を施すことがあってもよい。

- [0111] 位相差フィルム同士の積層と、位相差フィルムとガラスとの積層に、上述の接着剤(A)と接着剤(B)を組み合わせる用いることにより、波長板の面内収差の変化量を小さくすることができ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れた波長板となる。

この理由としては、明確には判明していないが、波長板への外部からの応力による変形は、硬い接着剤(B)を使用することにより防止でき、また温度の変化に際して発生する歪みは軟い接着剤(A)を使用することによって、両者がバランスよく緩和されるためであろうと推測される。

- [0112] アクリル系の接着剤としては、例えば、アクリル系単量体(アクリレート化合物)を少なくとも1種含有する単量体組成物の重合体と溶媒を含有する組成物、少なくとも1種のアクリレート化合物と硬化剤を含有する組成物、上記重合体と少なくとも1種のア

クリレート化合物および硬化剤を含有する組成物など挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、アクリレート化合物は分子内に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を有しているものであり、例えば、単官能(メタ)アクリレート化合物、多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

- [0113] 単官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；
- ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロシアルキル(メタ)アクリレート類；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のフェノシアルキル(メタ)アクリレート類；
- メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プロポキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；
- ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコール(メタ)アクリレート類；
- ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート類；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；ベンジル(メタ)アクリレート；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0114] これらの単官能(メタ)アクリレート化合物は、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

また、多官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリヒドロキシエチルトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類；

イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート等のイソシアヌレートのポリ(メタ)アクリレート類；

トリシクロデカンジイルジメチルジ(メタ)アクリレート等のシクロアルカンのポリ(メタ)アクリレート類；

ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、

)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とから得られる(メタ)アクリレート等のビスフェノールAの(メタ)アクリレート誘導体類;
3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロオクタンジ(メタ)アクリレート、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1,2-ジ(メタ)アクリロイルプロパン、N-n-プロピル-N-2,3-ジ(メタ)アクリロイルプロピルパーフルオロオクチルスルホンアミド等の含フッ素(メタ)アクリレート類が挙げられる。

- [0115] これらの多官能(メタ)アクリレート化合物は、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

接着剤(A)や接着剤(B)の接着強度は、取扱い中に容易に剥がれないものであることが必要である。接着強度の具体値としては、接着剤(A)においては2枚の位相差フィルムを互いに接着したときの90度剥離力が、好ましくは $0.5\text{N}/\text{cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $1\text{N}/\text{cm}^2$ 以上、最も好ましくは $3\text{N}/\text{cm}^2$ 以上であり、接着剤(B)においては位相差フィルムとガラス基材とを接着したときの90度剥離力が、好ましくは $0.5\text{N}/\text{cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $1\text{N}/\text{cm}^2$ 以上、最も好ましくは $3\text{N}/\text{cm}^2$ 以上である。接着強度が $0.5\text{N}/\text{cm}^2$ よりも小さくなると、取扱い時の衝撃により剥がれてしまったり、接着された層同士がずれてしまったりするために好ましくない。

- [0116] 接着剤(A)や接着剤(B)の厚さは、上記接着強度が確保できる厚さであれば特に限定されないが、通常 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\mu\text{m}$ ~ $70\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $4\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ である。接着剤(A)や接着剤(B)の厚さが $100\mu\text{m}$ よりも厚くなると、波長板の厚さが厚くなり光透過率等の光学特性に問題が生じたり取扱いが不便になったりすることがある。また、厚さが $1\mu\text{m}$ 未満の場合、接着強度が確保できないことがある。

- [0117] 位相差フィルムの屈折率と位相差フィルム同士を接着する接着剤の屈折率の差は、好ましくは0.20以内、さらに好ましくは0.15以内、特に好ましくは0.10以内、最も好ましくは0.05以内であり、また、位相差フィルムの屈折率とガラス基板を接着する接着剤の屈折率の差は、好ましくは0.20以内、さらに好ましくは0.15以内、特に好ましくは0.10以内、最も好ましくは0.05以内である。さらに、位相差フィルムの屈折率とガラス基板との屈折率差は、好ましくは0.20以内、さらに好ましくは0.15以

内、特に好ましくは0.10以内、最も好ましくは0.05以内であり、屈折率差を本範囲内とすることで、透過光の反射によるロスを最小限に抑えることができるために好ましい。

[0118] また、本発明の第2の波長板の面内収差(透過波面収差)は、当然のことながら小さければ小さいほど好ましく、通常、 $50(\text{m}\lambda)$ 以内、好ましくは $30(\text{m}\lambda)$ 以内、さらに好ましくは $20(\text{m}\lambda)$ 以内である。波長板の面内収差を上記範囲内とすることで、良好なS/Nや許容されるジッター範囲となるために好ましい。ここで、 λ は、透過光の波長を表し、一般には使用されるレーザー光の波長が用いられる。

[0119] 本発明の第2の波長板中の異物数としては、可能な限り少ない方がよく、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上のものが、通常 $10(\text{個}/\text{mm}^2)$ 以下、好ましくは $5(\text{個}/\text{mm}^2)$ 以下、さらに好ましくは $1(\text{個}/\text{mm}^2)$ 以下である。 $10\mu\text{m}$ 以上の異物が波長板中に $10(\text{個}/\text{mm}^2)$ を超えた数だけ存在すると、ノイズ信号が多くなりS/N比が小さくなり好ましくない。ここで、波長板中の異物とは、レーザー光の透過を低下させるものやその異物の存在によりレーザー光の進行方向を大きく変えるものが含まれる。前者の例としては、塵や埃、樹脂の焼けや金属粉末、鉱物などの粉末などが挙げられ、後者の例としては、他樹脂のコンタミや屈折率が異なる透明物質などが挙げられる。

[0120] なお、本発明の第2の波長板は、ノイズの低減などの必要に応じて所望する波長以外の光の透過を遮断もしくは低下させるために、公知の着色剤などを用いた着色が施されたものであっても良い。

本発明の第2の波長板は、位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラス基板との積層固定に、接着剤(A)、(B)から選択され、かつそれぞれ異なる接着剤を用いること以外は従来公知の方法を採用して製造することができる。

[0121] 本発明の第2の波長板は、少なくとも2枚の位相差フィルムが接着剤で積層され、当該積層された位相差フィルムの少なくとも一方の面にガラス基板が積層された波長板であって、当該位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラスとが、接着剤(A)と接着剤(B)とから選択され、かつ異なる接着剤でそれぞれ積層固定されているため、長期にわたって初期特性を維持することができる。特に位相差フィルムとして、環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸配向させたものが好ましい。このような本発明の

波長板を使用すると、長期にわたり性能を維持できる高耐久性の光学情報記録再生装置や液晶プロジェクター装置を製造することができる。

[0122] 〔実施例〕

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量部および重量％である。また、実施例中の各種の試験・測定は、次のとおりである。

固有粘度 ($[\eta]_{inh}$)

溶媒にクロロホルムまたはシクロヘキサンを使用し、0.5g/dlの重合体濃度で30℃の条件下、ウベローデ粘度計にて測定した。

[0123] ゲル含有量

25℃の温度で、水素添加(共)重合体50gを1%濃度になるようにクロロホルムに溶解し、この溶液をあらかじめ重量を測定してある孔径0.5 μ mのメンブランフィルター〔アドバンテック東洋(株)〕を用いてろ過し、ろ過後のフィルターを乾燥後、その重量の増加量からゲル含有量を算出した。

[0124] 水素化率

水素添加単独重合体の場合には、500MHz、 ^1H -NMRを測定し、エステル基のメチル水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比、またはパラフィン系水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比から水素化率を測定した。また、水素添加共重合体の場合には、重合後の共重合体の ^1H -NMR吸収と水素化後の水素添加共重合体のそれを比較して算出した。

[0125] 樹脂のガラス転移温度

走査熱量計(DSC)により、チッ素雰囲気下において、10℃/分の昇温速度で測定した。

膜の厚み

キーエンス(株)製、レーザーフォーカス変位計、LT-8010を用い、測定した。

[0126] 面内収差

富士写真光機(株)製、小口径レーザー干渉計R10を用い、5mm ϕ の範囲につい

て波長650nmのレーザー光を使用して透過波面収差を測定した。

位相差値

王子計測機器(株)製、KOBRA-21ADHを用い、波長480、550、590、630、750nmで測定し、当該波長以外の部分については上記波長での位相差値を用いてコーシー(Cauchy)の分散式を用いて算出した。

[0127] 高温高湿試験

エスペック(株)製、環境試験機を95℃、95%RHに設定した。1,000時間槽内に入れた後に取り出し、目視観察、位相差値の測定、面内収差の測定を行った。

接着剤のガラス転移温度(tan δピーク温度)

オリエンテック社製レオバイブロン(モデルDDV-01FP)を用い、接着剤の短冊状試験片(5mm×7cm)を準備して、温度範囲-100〜150℃、周波数1Hzにて測定した。ピークが2種類以上存在する場合は高温側の値をピーク温度(ガラス転移温度)とした。

なお、ガラス転移温度が室温以下のものについては、予め単体でtan δピーク温度を確認済みの基材(JSR(株)製ARTON、厚さ10μm)上に厚さ1mmに塗布して測定し、接着剤由来のtan δピーク温度を確認した。

[0128] 接着剤のヤング率

インストロン(株)製引っ張り試験機を用い、接着剤の3号ダンベルを準備して、JIS-Z1702に準拠して23℃にて測定した。引っ張り速度は10mm/分とした。

なお、ガラス転移温度が室温以下のものについては、PET基材に予め接着剤を塗布しておいたものを3号ダンベル形状とし、測定直前にPET基材を除去して被検部を露出させて引っ張り試験を行った。

[0129] <合成例1>

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(特定単量体)250部と、1-ヘキセン(分子量調節剤)18部と、トルエン(開環重合反応用溶媒)750部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を60℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、重合触媒としてトリエチルアルミニウム(1.5モル/l)のトルエン溶液0.62部と、t-ブタノールおよびメタノールで変性した六塩化タングステ

ン(ｵｰﾌﾞﾀﾅｰﾙ:ﾒﾀﾅｰﾙ:ﾀﾝｸﾞｽﾃﾝ=0.35ﾓﾙ:0.3ﾓﾙ:1ﾓﾙ)のﾄﾙｴﾝ溶液(濃度0.05ﾓﾙ/ｵ)3.7部とを添加し、この系を80℃で3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、得られた開環重合体について、30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度(η_{inh})は0.75dl/gであった。

- [0130] このようにして得られた開環重合体溶液4,000部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ 0.48部を添加し、水素ガス圧100kg/cm²、反応温度165℃の条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。

得られた反応溶液(水素添加重合体溶液)を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体(以下、「樹脂A」という。)を得た。

- [0131] このようにして得られた樹脂Aについて¹H-NMRを用いて水素添加率を測定したところ99.9%であった。また、当該樹脂についてDSC法によりガラス転移温度(T_g)を測定したところ165℃であった。また、当該樹脂について、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)により、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)を測定したところ、M_nは32,000、M_wは137,000、分子量分布(M_w/M_n)は4.29であった。また、当該樹脂について、23℃における飽和吸水率を測定したところ、0.3%であった。また、SP値を測定したところ、19(MPa^{1/2})であった。また、当該樹脂について、30℃のクロロホルム中で固有粘度(η_{inh})を測定したところ、0.78dl/gであった。また、ゲル含有量は0.4%であった。

- [0132] <合成例2>

特定単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 215部と、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 35部とを使用し1-ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を18部としたこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体(以下、「樹脂B」という。)の水素添加率は99.9%であった。また、当該樹脂についてDSC法によりガラス転移温度(T_g)を測定したところ125℃であった。また、当該樹脂について、GPC法(溶媒:テトラヒドロフラン)により、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)を

測定したところ、 M_n は46,000、 M_w は190,000、分子量分布(M_w/M_n)は4.15であった。また、当該樹脂について、23℃における飽和吸水率を測定したところ、0.18%であった。また、SP値を測定したところ、19(MPa^{1/2})であった。また、当該樹脂について、30℃のクロロホルム中で固有粘度(η_{inh})を測定したところ、0.69dl/gであった。また、ゲル含有量は0.2%であった。

[0133] <合成例3>

特定単量体として8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 225部を使用し、1-ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を30部、開環重合反応用溶媒としてトルエンの代わりにシクロヘキサンを使用したこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体(以下、「樹脂C」という。)の水素添加率は99.9%であった。また、当該樹脂についてDSC法によりガラス転移温度(T_g)を測定したところ138℃であった。また、当該樹脂について、GPC法(溶媒:シクロヘキサン)により、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)を測定したところ、 M_n は50,000、 M_w は190,000、分子量分布(M_w/M_n)は3.80であった。また、当該樹脂について、23℃における飽和吸水率を測定したところ、0.01%であった。また、SP値を測定したところ、17(MPa^{1/2})であった。また、当該樹脂について、30℃のシクロヘキサン中で固有粘度(η_{inh})を測定したところ、0.72dl/gであった。また、ゲル含有量は0.4%であった。

[0134] <フィルム製造例1>

樹脂Aをトルエンに濃度30%(室温での溶液粘度は30,000mPa・S)になるように溶解し、井上金属工業製、INVEXラボコーターを用い、アクリル酸系で親水化(易接着)の表面処理した厚さ100 μ mのPETフィルム(東レ製、ルミラーU94)に、乾燥後のフィルム厚みが100 μ mになるように塗布し、これを50℃で一次乾燥の後、90℃で二次乾燥を行った。PETフィルムより剥がした樹脂フィルムAを得た。得られたフィルムの残留溶媒量は0.5%であった。

[0135] このフィルムを次の方法により光弾性係数(C_p)および応力光学係数(C_R)を求めた。具体的には、光弾性係数(C_p)は短冊状のフィルムサンプルに室温(25℃)で数種類の一定荷重を加え、発生する位相差とそのときサンプルが受けた応力とから計算し

た。応力光学係数(C_R)については、フィルム状サンプルを用いて T_g 以上にて数種類の一定荷重をかけて数パーセント伸びた状態でゆっくりと冷やして室温まで戻した後に発生した位相差を測定してかけた応力とから計算した。結果は、それぞれ $C_p=4$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$), $C_R=1,750$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$)であった。
樹脂フィルムAの特性値を表1に示した。

[0136] <フィルム製造例2>

樹脂Bを使用し、フィルム製造例1と同様にして樹脂フィルムBを得た。得られた樹脂フィルムBの残留溶媒量は0.5%であり、光弾性係数(C_p)および応力光学係数(C_R)はそれぞれ $C_p=9$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$), $C_R=2,350$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$)であった。
樹脂フィルムBの特性値を表1に示した。

[0137] <フィルム製造例3>

樹脂Cを使用し、溶媒をシクロヘキサンとした以外は、フィルム製造例1と同様にし、樹脂フィルムCを得た。得られた樹脂フィルムCの残留溶媒量は0.4%であり、光弾性係数(C_p)および応力光学係数(C_R)はそれぞれ $C_p=4$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$), $C_R=1,950$ ($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$)であった。
樹脂フィルムCの特性値を表1に示した。

[0138] [表1]

	T g	C_p , C_R	厚み	残溶媒量	全光線透過率	590nmにおける位相差
	(°C)	($\times 10^{-12} \text{pa}^{-1}$)	(μm)	(%)	(%)	(nm)
樹脂フィルムA	165	4 , 1,750	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムB	125	9 , 2,350	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムC	138	4 , 1,950	100	0.4	93	5.2

[0139] <実施例1>

上記樹脂フィルムAをテンター内で、 $T_g+10^\circ\text{C}$ である 175°C に加熱し、延伸速度400%/分で1.4倍に一軸延伸した後 110°C の雰囲気下で1分間この状態を保持し、その後室温まで冷却して取り出したところ、厚みが $89\mu\text{m}$ で、波長655nmにおける位相差が160nmである位相差フィルムA-1を得ることができた。また、上記樹脂フ

フィルムAをテンター内で、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ である 175°C に加熱し、延伸速度 $400\%/分$ で2.1倍に一軸延伸した後 110°C の雰囲気下で1分間この状態を保持し、その後室温まで冷却して取り出したところ、厚みが $81\mu\text{m}$ で、波長 655nm における位相差が 330nm である位相差フィルムA-2を得ることができた。なお、各々のフィルム面の面粗さ(R_{max})を確認したところ $0.1\mu\text{m}$ であった。

[0140] これらの位相差フィルムA-1とA-2位相差フィルムA-1とA-2を得た。各々のフィルム面の面粗さ(R_{max})を確認したところ $0.1\mu\text{m}$ であった。

これらの位相差フィルムA-1とA-2を、直径 10mm の円形にカットするとともに、各々の光軸が 60° となるようにして円周部分に幅 1mm の糊代で厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせた。このとき、糊代の一部に約 1mm の幅で上記接着剤をつけない部分を空気抜けとして作り、波長板Aを得た。本波長板Aを図1に示す。

[0141] 波長板A中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。さらに、波長板Aの面内収差を確認したところ、 $18\text{m}\lambda$ であった。この波長板Aについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は 3% 以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0142] <実施例2>

樹脂フィルムBを用いて、延伸条件を延伸倍率1.3倍、加熱温度 130°C とした以外は、実施例1と同様にして厚みが $89\mu\text{m}$ で、波長 655nm における位相差が 275nm である位相差フィルムB-1を得た。なお、フィルム面の面粗さ(R_{max})を確認したところ $0.1\mu\text{m}$ であった。

[0143] この位相差フィルムB-1を2枚、直径 10mm の円形にカットするとともに、各々の光軸が 45° となるようにして円周部分に幅 1mm の糊代で厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせた。このとき、糊代の一部に約 1mm の幅で上記接着剤をつけない部分を空気抜けとして作った。さらに、係る積層した位相差フィルムの片面に、樹脂Aを射出成形して得られた厚さ 1mm のドーナツ円盤状の支持体を、アクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて

貼り合わせて波長板Bを得た。本波長板Bを図2に示す。

[0144] 波長板B中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。さらに、波長板Bの面内収差を確認したところ、 $12\text{m}\lambda$ であった。この波長板Bについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0145] <実施例3>

樹脂フィルムCを用いて、延伸条件を延伸倍率1.08倍、加熱温度 148°C とした以外は、実施例1と同様にして厚みが $96\mu\text{m}$ で、波長 655nm における位相差が 125nm である位相差フィルムC-1を得た。また、樹脂フィルムCを用いて、延伸条件を延伸倍率1.18倍、加熱温度 148°C とした以外は、実施例1と同様にして厚みが $91\mu\text{m}$ で、波長 655nm における位相差が 250nm である位相差フィルムC-2を得た。なお、フィルム面の面粗さ(Rmax)を確認したところ $0.1\mu\text{m}$ であった。

[0146] これらの位相差フィルムC-1とC-2を、各々の光軸が 55° となるようにした以外は実施例1と同様にして波長板Cを得た。

波長板C中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。さらに、波長板Cの面内収差を確認したところ、 $16\text{m}\lambda$ であった。この波長板Cについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0147] <比較例1>

フィルムの全面に厚さ $10\mu\text{m}$ の接着剤層を設けてフィルム同士を接着したこと以外は、実施例1と同様にして波長板Dを得た。

波長板D中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。さらに、波長板Dの面内収差を確認したところ、 $24\text{m}\lambda$ であった。この波長板Dについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は3%以内であり外観変化も見られなかったが、面内収差の変化量は $18\text{m}\lambda$ であり、波長板としての特性に問題が生じる可能性があることが明らかとなった。

[0148] <実施例4>

実施例1と同様にして位相差フィルムA-1とA-2を得た。

これらの位相差フィルムA-1とA-2を、各々の光軸が 60° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの両面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Eを得た。ここで、接着剤(A)として用いた住友スリーエム(株)製8142の $\tan\delta$ ピーク温度は -63°C 、ヤング率は 0.6Mpa であり、接着剤(B)として用いた協立化学産業(株)製XVL-90の $\tan\delta$ ピーク温度は 61°C 、ヤング率は 75Mpa であった。

[0149] 波長板Eの位相差を測定したところ、 655nm における位相差が 161nm で 785nm における位相差が 195nm であった。したがって、波長板Eは広帯域で「 $1/4$ 波長板」として機能することが確認された。

波長板E中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Eの面内収差を確認したところ、 $18\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Eについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は 3% 以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0150] <実施例5>

実施例2と同様にして位相差フィルムB-1を得た。

この位相差フィルムB-1を2枚、各々の光軸が 45° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの両面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Fを得た。

[0151] 波長板Fの位相差を測定したところ、 500nm における位相差が 246nm で 785nm における位相差が 395nm であった。したがって、波長板Fは広帯域で「 $1/2$ 波長板」として機能することが確認された。

波長板F中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微

鏡により確認した。

さらに、波長板Fの面内収差を確認したところ、 $15\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Fについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0152] <実施例6>

実施例3と同様にして位相差フィルムC-1とC-2を得た。

これらの位相差フィルムC-1とC-2を、各々の光軸が 55° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの両面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Gを得た。

[0153] 波長板Gの位相差を測定したところ、 405nm における位相差が 102nm で 655nm における位相差が 165nm であった。したがって、波長板Gは広帯域で「 $1/4$ 波長板」として機能することが確認された。

波長板G中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Gの面内収差を確認したところ、 $35\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Gについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0154] <実施例7>

位相差フィルムC-2を2枚、各々の光軸が 40° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの片面に、厚さ $20\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Hを得た。

波長板Hの位相差を測定したところ、 405nm における位相差が 199nm で 655nm における位相差が 325nm であった。したがって、波長板Hは広帯域で「 $1/2$ 波長板」として機能することが確認された。

[0155] 波長板H中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Hの面内収差を確認したところ、 $17\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Hについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0156] <実施例8>

樹脂フィルムBを用いて、延伸条件を延伸倍率1.92倍、加熱温度 148°C とした以外は、実施例1と同様にして厚みが $70\mu\text{m}$ で、波長 655nm における位相差が 710nm である位相差フィルムB-2を得た。また、樹脂フィルムAを用いて、延伸条件を延伸倍率1.42倍とした以外は、実施例1と同様にして厚みが $90\mu\text{m}$ で、波長 655nm における位相差が 175nm である位相差フィルムA-3を得た。これらの位相差フィルムB-2とA-3を、各々の光軸が 50° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの片面に、厚さ $20\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Iを得た。

波長板Iの位相差を測定したところ、 655nm における位相差が 164nm で 785nm における位相差が 196nm であった。したがって、波長板Iは広帯域で「 $1/4$ 波長板」として機能することが確認された。

[0157] 波長板I中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Iの面内収差を確認したところ、 $32\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Iについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0158] <実施例9>

樹脂フィルムBを用いて、延伸条件を延伸倍率1.58倍、加熱温度 148°C とした以外は、実施例1と同様にして厚みが $87\mu\text{m}$ で、波長 655nm における位相差が 355nm

mである位相差フィルムB-3を得た。

位相差フィルムB-2とB-3を、各々の光軸が 60° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの片面に、厚さ $20\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Jを得た。

波長板Jの位相差を測定したところ、 655nm における位相差が 320nm で 785nm における位相差が 395nm であった。したがって、波長板Jは広帯域で「 $1/2$ 波長板」として機能することが確認された。

[0159] 波長板J中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Jの面内収差を確認したところ、 $32\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Jについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0160] <実施例10>

位相差フィルムA-1とA-2を、各々の光軸が 60° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの両面に、厚さ $20\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Kを得た。

波長板Kの位相差を測定したところ、 655nm における位相差が 162nm で 785nm における位相差が 195nm であった。したがって、波長板Kは広帯域で「 $1/4$ 波長板」として機能することが確認された。

[0161] 波長板K中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Kの面内収差を確認したところ、 $31\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Kについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0162] <実施例11>

位相差フィルムC-2を2枚、各々の光軸が 40° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの片面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Lを得た。

波長板Lの位相差を測定したところ、 405nm における位相差が 201nm で 655nm における位相差が 326nm であった。したがって、波長板Lは広帯域で「 $1/2$ 波長板」として機能することが確認された。

[0163] 波長板L中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10/\text{mm}^2$ 個以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Lの面内収差を確認したところ、 $31\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Lについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり、面内収差の変化量も $5\text{m}\lambda$ 以下、外観変化も見られず良好な特性が維持していることを確認した。

[0164] <比較例2>

位相差フィルムA-1とA-2を、各々の光軸が 60° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの両面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Mを得た。

波長板Mの位相差を測定したところ、 655nm における位相差が 160nm で 785nm における位相差が 196nm であった。したがって、波長板Mは広帯域で「 $1/4$ 波長板」として機能することが確認された。

[0165] 波長板M中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Mの面内収差を確認したところ、 $20\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Mについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は3%以内であり外観変化も見られなかったが、面内収差の変化量が $10\text{m}\lambda$ であることが確認された。

[0166] <比較例3>

位相差フィルムB-1を2枚、各々の光軸が 45° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの両面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Nを得た。

[0167] 波長板Nの位相差を測定したところ、 655nm における位相差が 328nm で 785nm における位相差が 390nm であった。したがって、波長板Nは広帯域で「 $1/2$ 波長板」として機能することが確認された。

波長板N中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Nの面内収差を確認したところ、 $18\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Nについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は 3% 以内であり外観変化も見られなかったが、面内収差の変化量が $15\text{m}\lambda$ であることが確認された。

[0168] <比較例4>

位相差フィルムC-1とC-2を、各々の光軸が 55° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの両面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Oを得た。

[0169] 波長板O中の粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Oの面内収差を確認したところ、 $40\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Oについて高温高湿試験を行ったところ、位相差値の変化量は 3% 以内であり外観変化も見られなかったが、面内収差の変化量が $15\text{m}\lambda$ であることが確認された。

[0170] <比較例5>

位相差フィルムC-2を2枚、各々の光軸が 40° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせ

たフィルムの片面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(協立化学産業(株)製、XVL-90)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Pを得た。

- [0171] 波長板Pの位相差を測定したところ、 405nm における位相差が 200nm で 655nm における位相差が 323nm であった。したがって、波長板Pは広帯域で「 $1/2$ 波長板」として機能することが確認された。

波長板P中の $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は10個以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Pの面内収差を確認したところ、 $24\text{m}\lambda$ であった。

- [0172] この波長板Pについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり外観変化も見られなかったが、面内収差の変化量が $18\text{m}\lambda$ であることが確認された。

<比較例6>

位相差フィルムB-2とA-3を、各々の光軸が 50° となるように厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて貼り合わせ、さらに貼り合わせたフィルムの片面に、厚さ $10\mu\text{m}$ のアクリル系接着剤(住友スリーエム(株)製、8142)を用いて厚さ $250\mu\text{m}$ のガラス板を積層し、波長板Qを得た。

波長板Qの位相差を測定したところ、 655nm における位相差が 162nm で 785nm における位相差が 198nm であった。したがって、波長板Qは広帯域で「 $1/4$ 波長板」として機能することが確認された。

- [0173] 波長板Q中の $10\mu\text{m}$ 以上の異物数は10個以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

さらに、波長板Qの面内収差を確認したところ、 $20\text{m}\lambda$ であった。

この波長板Qについて高温高湿試験を行なったところ、位相差値の変化量は3%以内であり外観変化も見られなかったが、面内収差の変化量が $16\text{m}\lambda$ であることが確認された。

産業上の利用可能性

- [0174] 本発明の第1および第2の波長板を使用した光学情報記録・再生装置は、音声、画像の記録に関して、再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型

記録媒体のいずれにも適用でき、CD-ROM、CD-R、書き換え可能DVDなどの記録装置およびそれらを用いたOA機器、CDなどの音響再生装置、DVDなどの画像再生装置およびそれらを用いたAV機器、上記のCD、DVDなどを用いたゲーム機などに用いることができる。また、本発明の第1および第2の波長板は、液晶プロジェクター装置にも用いることができる。

請求の範囲

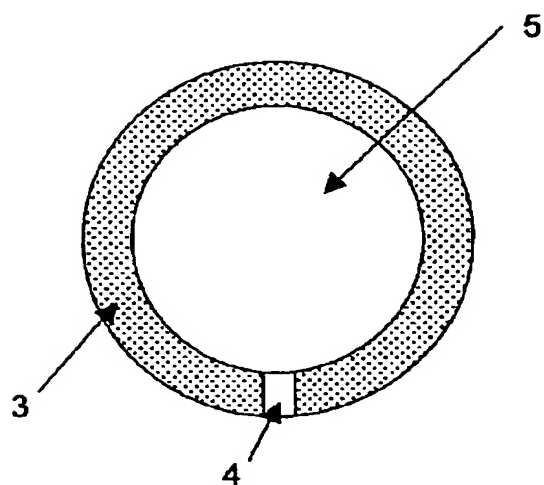
- [1] 2枚以上の位相差フィルムからなる波長板であって、レーザー光の透過部分において位相差フィルム同士が接着されていないことを特徴とする波長板。
- [2] レーザー光の透過部分を除く部分の少なくとも一部において位相差フィルム同士が接着されている請求項1に記載の波長板。
- [3] 位相差フィルムの少なくとも一部が支持体に固定されている請求項1または2に記載の波長板。
- [4] 位相差フィルムが環状オレフィン系樹脂フィルムからなる請求項1〜3いずれかに記載の波長板。
- [5] 少なくとも2枚の位相差フィルムが積層され、当該積層された位相差フィルムの少なくとも片面にガラス基板が積層されている波長板であって、位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラス基板とが、下記接着剤(A)、(B)から選択され、かつそれぞれ異なる接着剤で積層固定されてなることを特徴とする波長板；
接着剤(A): ガラス転移温度が0℃以下であり、かつ23℃におけるヤング率が10MPa以下である接着剤
接着剤(B): ガラス転移温度が40℃以上であり、かつ23℃におけるヤング率が30MPa以上である接着剤
(ただし、接着剤(A)と接着剤(B)とのガラス転移温度の差は60℃以上であり、かつ23℃における接着剤(A)と接着剤(B)とのヤング率の差は40MPa以上である。)
- [6] 前記積層された位相差フィルムの両面にガラス基板が積層され、位相差フィルム同士が接着剤(A)で積層固定され、位相差フィルムとガラス基板とが接着剤(B)で固定されていることを特徴とする請求項5に記載の波長板。
- [7] 位相差フィルムが、環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸配向させて得られたものであることを特徴とする請求項5または6に記載の波長板。
- [8] 少なくとも2枚の位相差フィルムを積層し、当該積層された位相差フィルムの少なくとも片面にガラス基板を積層する波長板の製造方法であって、位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラスとを、下記接着剤(A)、(B)から選択され、かつそれぞれ異なる接着剤で積層固定することを特徴とする波長板の製造方法；

接着剤(A):ガラス転移温度が0℃以下であり、かつ23℃におけるヤング率が10MPa以下である接着剤

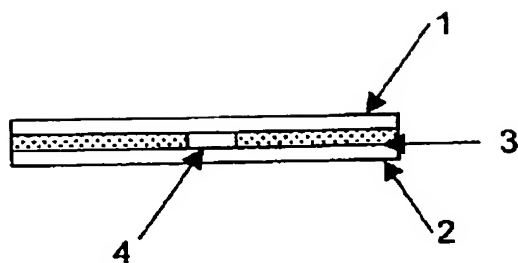
接着剤(B):ガラス転移温度が40℃以上であり、かつ23℃におけるヤング率が30MPa以上である接着剤

(ただし、接着剤(A)と接着剤(B)とのガラス転移温度の差は60℃以上であり、しかも23℃における接着剤(A)と接着剤(B)とのヤング率の差は40MPa以上である。)。

[図1]



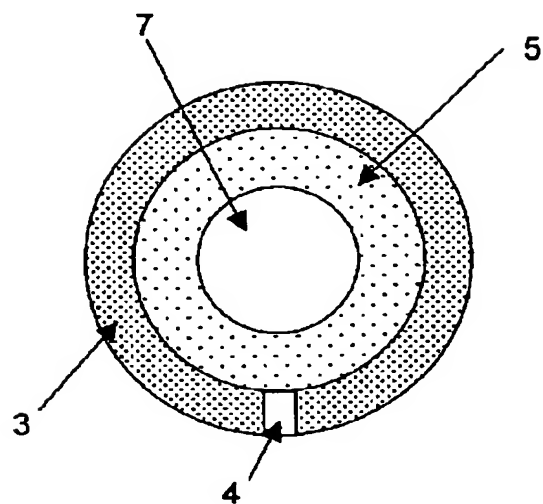
(a)
上からの観察図



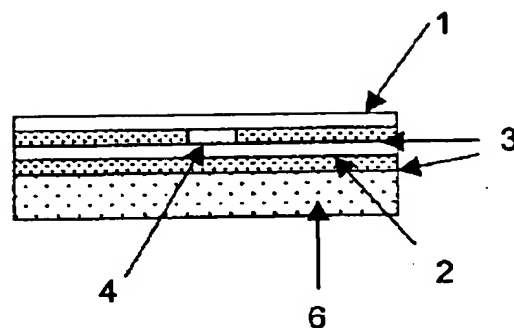
(b)
横からの観察図

- 1: 位相差フィルムA-1
- 2: 位相差フィルムA-2
- 3: 接着剤層(のりしろ)
- 4: 非接着剤部分(のりしろ欠け部分)
- 5: 接着剤の無い部分

[図2]



(a)
上からの観察図



(b)
横からの観察図

- 1: 位相差フィルムB
- 2: 位相差フィルムB
- 3: 接着剤層(のりしろ)
- 4: 非接着剤部分(のりしろ欠け部分)
- 5: 接着剤が無く支持体が有る部分
- 6: 支持体
- 7: 接着剤も支持体も無い部分(レーザー光の透過部分)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G02B5/30, G11B7/135

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G02B5/30, G11B7/135

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-101700 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Full text; all drawings & WO 01/16627 A1 & EP 1126291 A1 & EP 1126291 B1 & EP 1385026 A1 & US 6580674 B1 & US 2003/0123371 A1 & US 2003/0174631 A1 & DE 60015289 E	1-8
Y	JP 2001-311821 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2005 (22.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-341290 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-159744 A (Kyocera Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-272542 A (Nitto Denko Corp.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text; all drawings (Family: none)	5-8
Y	JP 2003-270435 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Full text; all drawings & US 2003/0151705 A1 & US 6747720 B2	1, 4, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017800

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017800

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

1. The special technical feature of the invention group in claims 1-4 is a wavelength plate comprising at least two phase difference films, wherein phase difference films are not bonded to each other at a laser-beam-transmitting portion.

2. The special technical feature of the invention group in claims 5-8 is a wavelength plate comprising at least two laminated phase difference films and a glass substrate laminated on at least one surface of the laminated phase difference films, wherein phase difference films and a phase difference film and a glass substrate are respectively laminated and fixed by different adhesives selected from adhesives (A), (B).

However, since a wavelength consisting of at least two phase difference films itself is a well-known product, there exists no matter common to the above groups of inventions that can be considered to be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, and these groups of inventions are not a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

Therefore, the groups of inventions are not related so as to fulfill the requirement of unity.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G02B 5/30, G11B 7/135

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G02B 5/30, G11B 7/135

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-101700 A (旭硝子株式会社) 2001.04.13、全文、全図 & WO 01/16627 A1 & EP 1126291 A1 & EP 1126291 B1 & EP 1385026 A1 & US 6580674 B1 & US 2003/0123371 A1 & US 2003/0174631 A1 & DE 60015289 E	1-8
Y	JP 2001-311821 A (旭硝子株式会社) 2001.11.09、全文、全図 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
22.02.2005

国際調査報告の発送日
08.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森内 正明

2 V 9 2 2 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-341290 A (住友特殊金属株式会社) 2002. 11. 27、全文、全図 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2001-159744 A (京セラ株式会社) 2001. 06. 12、全文、全図 (ファミリーない)	1-3
Y	JP 2001-272542 A (日東電工株式会社) 2001. 10. 05、全文、全図 (ファミリーなし)	5-8
Y	JP 2003-270435 A (日本ゼオン株式会社) 2003. 09. 25、全文、全図 & US 2003/0151705 A1 & US 6747720 B2	1, 4, 7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるこの国際調査機関は認めた。

特別ページ第III欄の続きを参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第III欄の続き

1. 請求の範囲1乃至4に記載の発明の群の特別な技術的特徴は、2枚以上の位相差フィルムからなる波長板であって、レーザー光の透過部分において位相差フィルム同士が接着されていないことである。

2. 請求の範囲5乃至8に記載の発明の群の特別な技術的特徴は、少なくとも2枚の位相差フィルムが積層され、当該積層された位相差フィルムの少なくとも片面にガラス基板が積層されている波長板であって、位相差フィルム同士、および位相差フィルムとガラス基板とが、接着剤(A)、(B)から選択され、かつそれぞれ異なる接着剤で積層固定されてなることである。

しかしながら、2枚以上の位相差フィルムからなる波長板自体は、従来周知の物品であるので、上記発明の群同士は、PCT規則13.2、第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる共通事項は存在してなく、前記発明の群同士は、単一の一般的発明概念を形成する連関している一群の発明であるとはいえない。

したがって、前記発明の群同士は、単一性を満足する関係であるとはいえない。